

jp2002260705/pn

L2 ANSWER 1 OF 1 JAPIO (C) 2004 JPO on STN  
ACCESSION NUMBER: 2002-260705 JAPIO  
TITLE: SOLID POLYMER ELECTROLYTE MATERIAL, LIQUID COMPOSITE,  
SOLID POLYMER FUEL CELL, FLUORINE-CONTAINING POLYMER  
AND SOLID POLYMER ELECTROLYTE FILM CONSISTING OF  
FLUORINE-CONTAINING POLYMER  
INVENTOR: WATAKABE ATSUSHI; ERIGUCHI TAKESHI; TANUMA TOSHIHIRO;  
KOKUKYO YASUHIRO  
PATENT ASSIGNEE(S): ASAHI GLASS CO LTD  
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	ERA	MAIN IPC
***JP 2002260705***	A	20020913	Heisei	H01M008-10

APPLICATION INFORMATION

STN FORMAT: JP 2001-394775 20011226  
ORIGINAL: JP2001394775 Heisei  
PRIORITY APPLN. INFO.: JP 2000-395511 20001226  
SOURCE: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined  
Applications, Vol. 2002  
INT. PATENT CLASSIF.:  
MAIN: H01M008-10  
SECONDARY: C08F216-12; C08F224-00; C08F228-02; C08F234-02;  
H01M008-02

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid polymer fuel cell which can constantly obtain a high fuel output power by involving a solid polymer electrolyte material with excellent ionic conductivity, water repellency and gas permeability, and further, to provide a solid polymer electrolyte material with high softening temperature suitable for a high-temperature operation.

SOLUTION: The solid polymer electrolyte material consists of copolymers containing a repetition unit based on a fluorine-containing polymer giving a main chain a polymer having an aliphatic ring structure and a repetition unit based on a fluorine-containing vinyl compound as expressed with  $CF<SB>2</SB> = CF(R<SP>f</SP>)<SB>j</SB>SO<SB>2</SB>X$ . [j is 0 or 1, X denotes a group expressed by F, Cl, or OM (M denotes H, Na, K or the like), and  $R<SP>f</SP>$  denotes a perfluoroalkylene group with 1 to 20 carbon number (which may contain oxygen atom of ether linkage property)].

COPYRIGHT: (C)2002, JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-260705

(P2002-260705A)

(43)公開日 平成14年9月13日 (2002.9.13)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 01 M 8/10  
C 08 F 216/12  
224/00  
228/02  
234/02

識別記号

F I  
H 01 M 8/10  
C 08 F 216/12  
224/00  
228/02  
234/02

テマコード(参考)  
4 J 1 0 0  
5 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-394775(P2001-394775)  
(22)出願日 平成13年12月26日 (2001.12.26)  
(31)優先権主張番号 特願2000-395511(P2000-395511)  
(32)優先日 平成12年12月26日 (2000.12.26)  
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000000044  
旭硝子株式会社  
東京都千代田区有楽町一丁目12番1号  
(72)発明者 渡壁 淳  
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社内  
(72)発明者 江里口 武  
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社内  
(74)代理人 100088155  
弁理士 長谷川 芳樹 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体高分子電解質材料、液状組成物、固体高分子型燃料電池、含フッ素ポリマー及び含フッ素ポリマーからなる固体高分子電解質膜

(57)【要約】

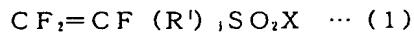
【課題】 イオン伝導性、撥水性及びガス透過性に優れた固体高分子電解質材料を含むことにより高い電池出力を安定的に得られる固体高分子型燃料電池を提供する。更に、高温運転に適した軟化温度の高い固体高分子電解質材料を提供する。

【解決手段】 固体高分子電解質材料は、ラジカル重合により主鎖に脂肪族環構造を有するポリマーを与える含フッ素モノマーに基づく繰り返し単位と、 $C F_j = C F$  ( $R'$ )<sub>j</sub>  $S O_2 X$  で表される含フッ素ビニル化合物に基づく繰り返し単位とを含む共重合体からなる。 [ $j$  は 0 又は 1、 $X$  は F、Cl 又は OM ( $M$  は H、Na、K 等を示す) で表される基を示し、 $R'$  は炭素数 1 ~ 20 のパーカルオロアルキレン基 (エーテル結合性の酸素原子を含んでいてもよい) を示す。]

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ラジカル重合により主鎖に脂肪族環構造を有するポリマーを与える含フッ素モノマーAに基づく繰り返し単位と、

下記式(1)で表される含フッ素モノマーBに基づく繰り返し単位とを含む共重合体からなることを特徴とする固体高分子電解質材料。



【式(1)中、jは0又は1を示し、

Xはフッ素原子、塩素原子又はOM(Mは、水素原子、アルカリ金属原子又はNR'1R'2R'3R'4(R'1、R'2、R'3及びR'4は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は1価の有機基を示す)で表される基を示す)で表される基を示し、R'1は直鎖又は分歧構造を有する炭素数1~20のポリフルオロアルキレン基であって、エーテル結合性の酸素原子が含まれていてもよい。】

【請求項2】 前記含フッ素モノマーAがパーフルオロモノマーであり、

前記含フッ素モノマーBが下記式(2)で表されることを特徴とする請求項1に記載の固体高分子電解質材料。

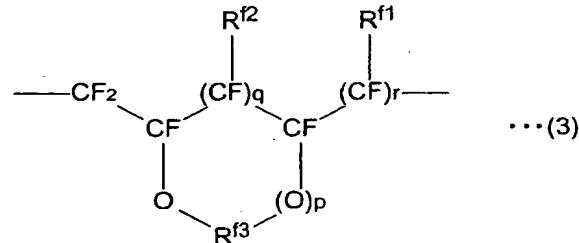
## 【化1】



【式(2)中、kは0~2の整数、mは1~12の整数、Yはフッ素原子又はトリフルオロメチル基をそれぞれ示し、Xは前記式(1)に記載のXと同義である。】

【請求項3】 前記含フッ素モノマーAに基づく繰り返し単位が下記式(3)~(5)の何れかで表されることを特徴とする請求項1又は2に記載の固体高分子電解質材料。

## 【化2】



【式(3)中、p、q及びrはそれぞれ独立に0又は1を示し、

R'1及びR'2は同一でも異なっていてもよく、それぞれフッ素原子、炭素数1~5のパーフルオロアルキル基又は炭素数1~5のパーフルオロアルコキシ基の何れかを示し、

R'3は炭素数1~3のパーフルオロアルキレン基であって、置換基として炭素数1~5のパーフルオロアルキル基又は炭素数1~5のパーフルオロアルコキシ基を含有していてもよい。】

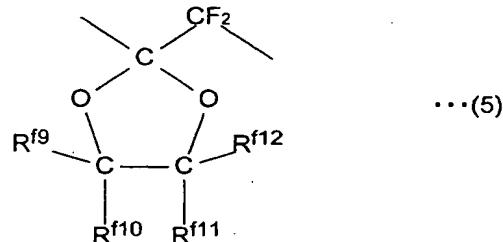
## 【化3】

10\* 【式(4)中、sは0又は1を示し、

R'4、R'5、R'6及びR'7は同一でも異なっていてもよく、それぞれフッ素原子又は炭素数1~5のパーフルオロアルキル基の何れかを示し(ただし、R'4とR'5とは、s=0のときに連結してスピロ環を形成してもよい)、

R'8はフッ素原子、炭素数1~5のパーフルオロアルキル基又は炭素数1~5のパーフルオロアルコキシ基を示す。】

## 【化4】

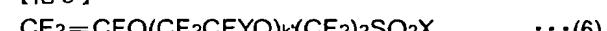


【式(5)中、R'9、R'10、R'11及びR'12は同一でも異なっていてもよく、それぞれフッ素原子又は炭素数1~5のパーフルオロアルキル基の何れかを示す。】

【請求項4】 前記含フッ素モノマーAが、パーフルオロ(3-ブテニルビニルエーテル)、パーフルオロ(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール)、パーフルオロ(1,3-ジオキソール)、2,2,4-トリフルオロオロ-5-トリフルオロメトキシ-1,3-ジオキソール、パーフルオロ(2-メチレン-4-メチル-1,3-ジオキソラン)からなる群から選択される少なくとも1種であり、

前記含フッ素モノマーBが、下記式(6)で表されることを特徴とする請求項3の何れかに記載の固体高分子電解質材料。

## 【化5】



【式(6)中、k'は0又は1を示し、Xは前記式(1)に記載のXと同義であり、Yは前記式(2)に記載のYと同義である。】

【請求項5】 前記含フッ素モノマーAがパーフルオロ(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール)であり、前記含フッ素モノマーA及び前記含フッ素モノマーBのほかに、さらに、テトラフルオロエチレンに基づく繰り

返し単位が含まれていることを特徴とする請求項4に記載の固体高分子電解質材料。

【請求項6】 イオン交換容量が0.5～2.5ミリ当量/g乾燥樹脂であることを特徴とする請求項1～5の何れかに記載の固体高分子電解質材料。

【請求項7】 前記含フッ素モノマーBに基づく繰り返し単位の末端の-SO<sub>2</sub>X基が-SO<sub>2</sub>H基である固体高分子電解質材料であって、かつ固体高分子型燃料電池の構成材料として使用されることを特徴とする請求項1～6の何れかに記載の固体高分子電解質材料。

【請求項8】 前記共重合体の軟化温度が100℃以上であることを特徴とする請求項1～7の何れかに記載の固体高分子電解質材料。

【請求項9】 請求項1～8の何れかに記載の固体高分子電解質材料であり、かつ、前記含フッ素モノマーBに基づく繰り返し単位の末端の-SO<sub>2</sub>X基が-SO<sub>2</sub>M

{Mは、水素原子、アルカリ金属原子又はNR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>（R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は1価の有機基を示す）で表される基を示す}基である固体高分子電解質材料が、分子中に水酸基を有する有機溶媒に溶解又は分散されていることを特徴とする液状組成物。

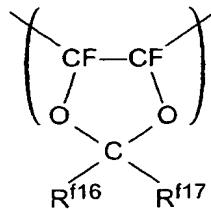
【請求項10】 アノードと、カソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置された高分子電解質膜とを有する固体高分子型燃料電池であって、請求項7に記載の固体高分子電解質材料を前記カソードの構成材料として含むことを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【請求項11】 下記式(I)で表される繰り返し単位と、下記式(II)で表される含フッ素モノマーDに基づく繰り返し単位とから実質的になる共重合体であって、

前記含フッ素モノマーDに基づく繰り返し単位の含有率が10～75モル%であり、かつ、

数平均分子量が5000～5000000であることを特徴とする含フッ素ポリマー。

【化6】



…(I)

40

CF<sub>2</sub>=CFO(CF<sub>2</sub>CFYO)<sub>k</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M     …(II)

[式(I)及び(II)中、R<sup>f16</sup>、R<sup>f17</sup>は同一でも異なっていてもよく、それぞれフッ素原子又はトリフルオロメチル基を示し、k'は0又は1を示し、Yはフッ素原子又はトリフルオロメチル基を示し、Mは、水素原

50

子、アルカリ金属原子又はNR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>（R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は1価の有機基を示す）で表される基を示す。]

【請求項12】 パーフルオロ(3-ブテニルビニルエーテル)に基づく繰り返し単位と、下記式(I)で表される含フッ素モノマーDに基づく繰り返し単位とから実質的になる共重合体であって、

前記含フッ素モノマーDに基づく繰り返し単位の含有率が10～75モル%であり、かつ、

数平均分子量が5000～5000000であることを特徴とする含フッ素ポリマー。

【化7】

CF<sub>2</sub>=CFO(CF<sub>2</sub>CFYO)<sub>k</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M     …(II)

[式(I)中、k'は0又は1を示し、Yはフッ素原子又はトリフルオロメチル基を示し、Mは、水素原子、アルカリ金属原子又はNR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>（R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は1価の有機基を示す）で表される基を示す。]

【請求項13】 パーフルオロ(2-メチレン-4-メチル-1,3-ジオキソラン)に基づく繰り返し単位と、下記式(I)で表される含フッ素モノマーDに基づく繰り返し単位とから実質的になる共重合体であって、

前記含フッ素モノマーDに基づく繰り返し単位の含有率が10～75モル%であり、かつ、

数平均分子量が5000～5000000であることを特徴とする含フッ素ポリマー。

【化8】

CF<sub>2</sub>=CFO(CF<sub>2</sub>CFYO)<sub>k</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>M     …(II)

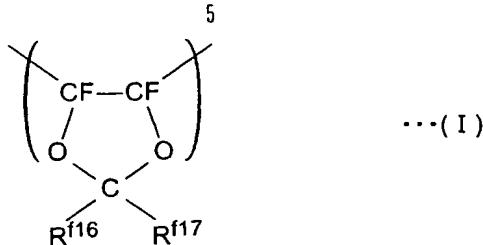
[式(I)中、k'は0又は1を示し、Yはフッ素原子又はトリフルオロメチル基を示し、Mは、水素原子、アルカリ金属原子又はNR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>（R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は1価の有機基を示す）で表される基を示す。]

【請求項14】 下記式(I)で表される繰り返し単位と、下記式(II)で表される含フッ素モノマーDに基づく繰り返し単位とテトラフルオロエチレンに基づく繰り返し単位から実質的になる共重合体であって、

下記式(I)で表される繰り返し単位の含有率が5～70モル%、テトラフルオロエチレンに基づく繰り返し単位の含有率が10～85モル%、前記含フッ素モノマーDに基づく繰り返し単位の含有率が5～40モル%であり、かつ、

数平均分子量が5000～5000000であることを特徴とする含フッ素ポリマー。

【化9】



【式(I)及び(II)中、R<sup>f16</sup>、R<sup>f17</sup>は同一でも異なるとしてもよく、それぞれフッ素原子又はトリフルオロメチル基を示し、k'は0又は1を示し、Yはフッ素原子又はトリフルオロメチル基を示し、Mは、水素原子、アルカリ金属原子又はN R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>R<sup>4</sup> (R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は同一でも異なるとしてもよく、それぞれ水素原子又は1価の有機基を示す)で表される基を示す。】

【請求項15】 請求項14に記載の含フッ素ポリマーからなる固体高分子電解質膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、固体高分子電解質材料、液状組成物、固体高分子型燃料電池及びこれらに適用できる含フッ素ポリマーに関する。

【0002】

【従来の技術】 固体高分子型燃料電池は、高い電池特性を得られることに加え、小型軽量化が容易であることから、電気自動車等の移動車両や、小型コジェネレーションシステムの電源等としての実用化が期待されている。現在検討されている固体高分子型燃料電池は、その作動温度領域が低くその排熱を利用しにくいので、水素等のアノード反応ガス利用率及び空気等のカソード反応ガス利用率の高い作動条件下において、高い発電効率、高い出力密度を得ることのできる性能が要求されている。

【0003】 従来より、固体高分子型燃料電池においては、高分子電解質膜と同種或いは異種のイオン交換樹脂で被覆した金属担持カーボンブラック等の触媒の微粒子を電極触媒層の構成材料として使用し、いわゆる触媒層内の反応サイトの3次元化を行なうことにより電池出力の向上が図られている。

【0004】 しかし、先に述べたような電池反応の反応速度が比較的高い作動条件のもとでは、アノードからカソードに向けて高分子電解質膜中を移動するプロトンに伴って移動する水の量と、カソードの電極反応により生成し凝縮する生成水の量とが多くなる。そのため、これらの水がカソードから外部に速やかに排出されず、カソードの触媒層内に形成された反応ガス供給用の細孔がこれらの水により閉塞されてしまう現象、いわゆるフラッディングの現象が起こり易かった。

【0005】 このようなフラッディングが起こると、触

10

20

30

40

媒層の反応サイトへのカソード反応ガスの供給が妨げられ、所望の電池出力を安定的に得られなくなる。そこで、電池出力の向上を図るとともに、その出力を安定的に得るためにには、電極触媒層内のイオン伝導性を低下させることなくガス拡散性及び撥水性を向上させることが必要となる。

【0006】 これに対し、触媒層内のイオン交換樹脂のイオン交換容量(以下、A<sub>i</sub>という)を小さくし触媒層内のガス拡散性及び撥水性を確保することを意図すると、イオン交換樹脂の含水率が低下することになり、イオン伝導性が低下して電池出力が低下する。更に、この場合にはイオン交換樹脂のガス透過性も低下するため、反応サイトに供給されるガスの供給が遅くなる。その結果、濃度過電圧が増大し電池出力が低下する。

【0007】 一方、触媒層に含有されるイオン交換樹脂のA<sub>i</sub>を高くして、そのイオン伝導性とガス透過性を向上させることを意図するとイオン交換樹脂の含水率が増大してフラッディングが発生し易くなり、高い電池出力を安定的に得ることが困難となるという問題があった。

【0008】 そのため、特開平5-36418号公報には、撥水化剤として、ポリテトラフルオロエチレン(以下、PTFEという)、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン/パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体等の含フッ素重合体等を、カソード触媒層中に含有させた固体高分子型燃料電池が提案されている。なお、本明細書において、「A/B共重合体」とは、Aに基づく繰り返し単位とBに基づく繰り返し単位とからなる共重合体を示す。

【0009】 また、特開平7-211324号公報には、PTFEと共にフッ化ピッチをカソード触媒層中に含有させた固体高分子型燃料電池が提案されている。更に、特開平7-192738号公報には、触媒表面をフッ素化被膜によりコーティング処理し、これを用いて固体高分子型燃料電池のカソード触媒層を形成する方法が提案されている。また、特開平5-251086号公報、特開平7-134993号公報には、電極の厚さ方向に対して撥水性に勾配を持たせる方法も提案されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、特開平5-36418号公報に記載の固体高分子型燃料電池のように触媒層中に撥水化剤を含有させると、撥水化剤の絶縁性によるカソードの電気抵抗の増大や、触媒層の層厚の増大による触媒層のガス拡散性の低下により、カソードの分極特性がかえって低くなり、電池出力を向上することができないという問題があった。また、触媒層中の撥水化剤の含有量を低減させて電池出力を高くしようとすると触媒層内の撥水性が低下し、起動から比較的短時間で電極の分極特性が低下し、更にはフラッディング

50

が発生してしまうという問題があった。

【0011】また、特開平7-211324号公報や特開平7-192738号公報に記載の固体高分子型燃料電池においては、触媒層に含有される触媒の表面をイオン交換樹脂により均一に被覆することは困難であるため、カソード触媒層に含有されている触媒の量に見合う十分な反応サイトを確保できず、高い電池出力を安定的に得ることができないという問題があった。更に、特開平5-251086号公報、特開平7-134993号公報に記載の固体高分子型燃料電池は、その製造工程が煩雑になるという問題があった。

【0012】そして、上記のようなガス拡散電極の触媒層内の良好なガス拡散性及び撥水性の確保の問題は、ガス拡散電極を水や食塩の電解等の他の電気化学プロセスに応用する際にも、その分極特性を向上させてプロセスの効率を向上させる上で重要となっている。

【0013】また、現在検討されている固体高分子型燃料電池は、作動温度領域が60～90℃と低くその排熱が利用しにくいという課題を有している。自動車用途においては、冷却システムの小型化や燃料ガス中に含まれる一酸化炭素による触媒被毒低減のため、100℃よりも高い温度で運転できる燃料電池が求められている。

【0014】現在、燃料電池の実用化検討には、 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)_0(CF_3)_nSO_2H$  (ただし、nは2又は3を示す) とテトラフルオロエチレンの共重合体からなるパーフルオロイオン交換樹脂が主に用いられているが、軟化温度が100℃よりも低く、100℃以上の高温では強度が低下するため燃料電池を100℃以上の高温で運転するのは困難である。特に燃料電池の膜材料には100℃以上の軟化温度を有し、且つ、燃料電池の使用に耐えられる強度を有するものが求められている。

【0015】また、アノード及びカソードの触媒層にも高分子電解質が通常含まれているが、該高分子電解質も高温運転における耐久性の観点から、軟化温度が運転温度よりも高いことが好ましい。更に、 $CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2H$  とテトラフルオロエチレンの共重合体は軟化温度が100℃よりも高いことが知られている (ACS Symp. Ser. (1989), Vol. 395, pp370-400) が、製造コストが高く工業的に製造することが困難である。

【0016】本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、イオン伝導性、撥水性及びガス透過性に優れた含フッ素ポリマー及びそれからなる固体高分子電解質材料、該固体高分子電解質材料を含む液状組成物、該固体高分子電解質材料からなる膜並びに該固体高分子電解質材料を構成材料として含むことにより高い電池出力を安定的に得ることのできる固体高分子型燃料電池を提供することを目的とする。また、本発明は、従来よりも高い温度で固体高分子型燃料電池の運転を可能にするため、従来よりも高い軟化温度を有する固体高分子電解質材料を提供することを目的とする。

10

20

30

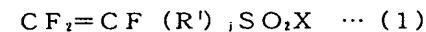
40

50

## 【0017】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するべく鋭意研究を重ねた結果、重合体中に脂肪族環構造を有する含フッ素スルホン酸ポリマーは高いイオン伝導性を有しており、これを固体高分子型燃料電池の電極触媒層の固体高分子電解質材料として使用すると、触媒層内のイオン伝導性を十分に確保しつつ燃料電池の出力を向上させることができることを見出し、本発明に到達した。さらに、本発明者らは、前記脂肪族環構造を有する含フッ素スルホン酸ポリマーが高いイオン伝導性を有すると同時に、従来のスルホン酸ポリマーよりも高い軟化温度を有しており、固体高分子型燃料電池の高温運転に適した材料であることを見出した。

【0018】すなわち、本発明は、ラジカル重合により主鎖に脂肪族環構造を有するポリマーを与える含フッ素モノマーAに基づく繰り返し単位と、下記式(1)で表される含フッ素モノマーBに基づく繰り返し単位とを含む共重合体からなることを特徴とする固体高分子電解質材料を提供する。



ここで、式(1)中、jは0又は1を示し、Xはフッ素原子、塩素原子又はOMで表される基を示す。そして、OMで表される基のMは、水素原子、アルカリ金属原子又はNR'R'R'R'で表される基を示す。更に、NR'R'R'R'で表される基のR'、R'、R'及びR'は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子又は1価の有機基を示すが、好ましくは水素原子又は炭素数1～4のアルキル基である。また、R'は直鎖又は分岐構造を有する炭素数1～20のポリフルオロアルキレン基であって、エーテル結合性の酸素原子が含まれていてもよい。

【0019】なお、本明細書において、「固体高分子電解質材料」にはその前駆体も含める。即ち、式(1)に示す-SO<sub>2</sub>X基のXが前述のOMである場合の-SO<sub>2</sub>M基を分子中に有するイオン伝導性の含フッ素ポリマーに加えて、-SO<sub>2</sub>M基の前駆体となる-SO<sub>2</sub>F基又は-SO<sub>2</sub>C1基を分子中に有する含フッ素ポリマーも固体高分子電解質材料というものとする。本発明の固体高分子電解質材料が-SO<sub>2</sub>F基又は-SO<sub>2</sub>C1基を分子中に有する含フッ素ポリマーの場合、これに塩基の水溶液等を用いて加水分解処理をすることにより-SO<sub>2</sub>M基を分子中に有する含フッ素イオン伝導性ポリマーに変換させ固体高分子電解質材料として使用することができるようになる。

【0020】従って、以下の説明において本発明の固体高分子電解質材料のイオン伝導性を議論する場合には、得られる固体高分子電解質材料が、式(1)に示すXにより-SO<sub>2</sub>F基又は-SO<sub>2</sub>C1基を分子中に有する含フッ素ポリマーであるときには、これに加水分解処理を施し、-SO<sub>2</sub>M基を分子中に有する含フッ素イオン伝

導性ポリマーとした場合のイオン伝導性を示すものとする。

【0021】また、本発明において、「主鎖に脂肪族環構造を有するポリマーを与える含フッ素モノマーA」とは、ラジカル重合により主鎖に脂肪族環構造を有するポリマーとなるものであり、具体的には分子中に脂肪族環構造を有するモノマーと、分子中に脂肪族環構造を有していないが重合反応の進行とともに脂肪族環構造を形成する環化重合性モノマーとの2種類のタイプがある。更に、「主鎖に脂肪族環構造を有する」とは、繰り返し単位中の脂肪族環構造の炭素原子の少なくとも1つが主鎖に共有されていることをいう。

【0022】本発明の固体高分子電解質材料は、上記の含フッ素モノマーAに基づく繰り返し単位を有しているためガス透過性が高くなっていると考えられる。また、-SO<sub>2</sub>X基を有する含フッ素モノマーBに基づく繰り返し単位を有するため、高いイオン伝導性も有する。更に、これらの繰り返し単位中の炭素鎖に結合したフッ素原子は撥水性に寄与している。そのため、本発明の固体高分子電解質材料を固体高分子型燃料電池の電極触媒層の構成材料として使用すれば、触媒層内において、高いイオン伝導性と撥水性を保持しつつガス拡散性が従来よりも向上するので電池出力が向上し、然も、フラッディングの発生が効果的に防止されるので、その高い出力を安定して得ることが可能になる。

【0023】このように、本発明の固体高分子電解質材料を電極触媒層に用いた固体高分子型燃料電池が高い出力を発現する理由は明確には解明されていないが、固体高分子電解質材料中の含フッ素モノマーAに基づく繰り返し単位に含まれる脂肪族環構造に起因していると考えられる。すなわち、脂肪族環構造のために固体高分子電解質材料が非晶質となることにより従来の固体高分子電解質材料よりもガス透過性が向上すると考えられる。また、本発明の固体高分子電解質材料を構成材料とする触媒層を備えたガス拡散電極、或いは本発明の固体高分子電解質材料から形成された高分子電解質膜は、固体高分子型燃料電池のみならず食塩電解等の電気化学プロセスにも使用できる。

【0024】また、本発明は、上述の固体高分子電解質材料であり、かつ、含フッ素モノマーBに基づく繰り返し単位の末端の-SO<sub>2</sub>X基が-SO<sub>2</sub>M基である固体高分子電解質材料が、分子中に水酸基を有する有機溶媒に溶解又は分散されていることを特徴とする液状組成物を提供する。ここで、Mは式(1)に記載のMと同義である。また、前記液状組成物には水が含まれていても良く、有機溶媒の沸点が水の沸点よりも低い場合には、液状組成物に水を添加して有機溶媒を留去することにより、スルホン酸ポリマーが実質的に有機溶媒を含まない水に溶解又は分散した液状組成物を得ることもできる。

【0025】本発明の固体高分子電解質材料のうち、-

SO<sub>2</sub>X基が-SO<sub>2</sub>M基であるものは、分子中に水酸基を有する有機溶媒に溶解又は良好に分散できる。例えば、本発明の固体高分子電解質材料のうち-SO<sub>2</sub>H基を有するものを上記有機溶媒に溶解又は分散させて得られる液状組成物に、触媒の微粒子を分散させた液を使用すると、固体高分子型燃料電池の触媒層を容易に形成でき、ガス透過性に優れる触媒層を提供できる。

【0026】更に、本発明は、アノードと、カソードと、アノードとカソードとの間に配置された高分子電解質膜とを有する固体高分子型燃料電池であって、上述の電解質材料のうち含フッ素モノマーBが-SO<sub>2</sub>H基を有する固体高分子電解質材料をカソードの構成材料として含むことを特徴とする固体高分子型燃料電池を提供する。

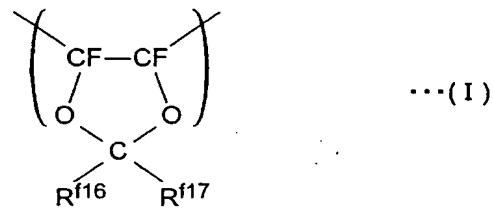
【0027】このように、本発明の固体高分子電解質材料をカソードの触媒層の構成材料として使用する固体高分子型燃料電池が安定した高い電池出力を長期にわたり得ることが可能となるのは、カソードの触媒層内のイオン伝導率と撥水性が十分に確保されつつ酸素ガスの拡散性が向上するので、酸素濃度過電圧が低減するとともにフラッディングの発生が効果的に防止されるためであると考えられる。

【0028】また、本発明の固体高分子電解質材料は、主鎖に脂肪族環構造を有しているので、従来のスルホン酸ポリマーよりも高い軟化温度を有し、燃料電池の高温運転に適している。

【0029】更に、本発明は、下記式(I)で表される繰り返し単位と、下記式(II)で表される含フッ素モノマーDに基づく繰り返し単位とから実質的になる共重合体であって、含フッ素モノマーDに基づく繰り返し単位の含有率が10～75モル%であり、かつ、数平均分子量が5000～500000であることを特徴とする含フッ素ポリマーを提供する。

【0030】

【化10】



【0031】ここで、式(I)及び(II)中、R<sup>f16</sup>及びR<sup>f17</sup>は同一でも異なっていてもよく、それぞれフッ素原子又はトリフルオロメチル基を示し、k'は0又は1を示し、Yは式(2)に記載のYと同義であり、Mは式(1)に記載のMと同義である。

【0032】また、本発明は、バーフルオロ(3-ブテ

ニルビニルエーテル)に基づく繰り返し単位と、上記式(11)で表される含フッ素モノマーDに基づく繰り返し単位とから実質的になる共重合体であって、含フッ素モノマーDに基づく繰り返し単位の含有率が10~75モル%であり、かつ、数平均分子量が5000~500000であることを特徴とする含フッ素ポリマーを提供する。

【0033】更に、本発明は、パーフルオロ(2-メチレン-4-メチル-1,3-ジオキソラン)に基づく繰り返し単位と、上記式(11)で表される含フッ素モノマーDに基づく繰り返し単位とから実質的になる共重合体であって、含フッ素モノマーDに基づく繰り返し単位の含有率が10~75モル%であり、かつ、数平均分子量が5000~500000であることを特徴とする含フッ素ポリマーを提供する。

【0034】これらの本発明の含フッ素ポリマーは、本発明の固体高分子電解質材料の中でも特にガス透過性が高くなっていると考えられるものであり、特に高いイオン伝導性も有する。更に、これらの繰り返し単位中の炭素鎖に結合したフッ素原子は撥水性に寄与している。そのため、上記の本発明の含フッ素ポリマーは、先に述べた電気化学プロセスに備えられるガス拡散電極又は高分子電解質膜の構成材料として好ましく使用することができる。また、従来のスルホン酸ポリマーよりも高い軟化温度を有し、燃料電池の高温運転に適している。

【0035】式(1)で表される繰り返し単位と、式(11)で表される含フッ素モノマーDに基づく繰り返し単位とから実質的になる含フッ素ポリマーにおいて、含フッ素ポリマー中の含フッ素モノマーDに基づく繰り返し単位の含有率が10モル%未満であると、プロトン伝導性が小さくなるので好ましくない。一方、上記の含有率が75モル%を超えると、ガス拡散性が小さくなるので好ましくない。そして、上記と同様の観点から、共重合体中の含フッ素モノマーDに基づく繰り返し単位の含有率は、15~60モル%であることがより好ましい。

【0036】更に、この含フッ素ポリマーの数平均分子量が5000未満であると、膨潤度等の物性が経時的に変化するため耐久性が不十分になる。一方、数平均分子量が500000を超えると、溶液の調製が困難になる。そして、上記と同様の観点から、含フッ素ポリマーの数平均分子量は10000~300000であることがより好ましい。

【0037】また、パーフルオロ(3-ブテニルビニルエーテル)に基づく繰り返し単位と、式(11)で表される含フッ素モノマーDに基づく繰り返し単位とから実質的になる含フッ素ポリマーも前述の式(1)で表される繰り返し単位を含む含フッ素ポリマーと同様にこの含フッ素ポリマー中の含フッ素モノマーDに基づく繰り返し単位の含有率は、10~75モル%であることが好ま

しく、15~60モル%であることがより好ましい。更に、この含フッ素ポリマーの数平均分子量も5000~500000であることが好ましく、10000~300000であることがより好ましい。

【0038】また、パーフルオロ(2-メチレン-4-メチル-1,3-ジオキソラン)に基づく繰り返し単位と、式(11)で表される含フッ素モノマーDに基づく繰り返し単位とから実質的になる含フッ素ポリマーも前述の式(1)で表される繰り返し単位を含む含フッ素ポリマーと同様にこの含フッ素ポリマー中の含フッ素モノマーDに基づく繰り返し単位の含有率は、10~75モル%であることが好ましく、15~60モル%であることがより好ましい。更に、この含フッ素ポリマーの数平均分子量も5000~500000であることが好ましく、10000~300000であることがより好ましい。

### 【0039】

【発明の実施の形態】以下、本発明を固体高分子型燃料電池に適用した場合の好適な実施形態について詳細に説明する。

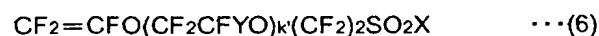
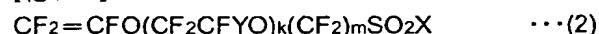
【0040】本発明の固体高分子型燃料電池は、アノードと、カソードと、アノードとカソードとの間に配置した構成を有している。ガス拡散電極であるカソード及びアノードは、何れもガス拡散層と、これらのガス拡散層に隣接した触媒層とからなる。ガス拡散層の構成材料としては、電子伝導性を有する多孔質体(例えば、カーボンクロスやカーボンペーパー)が使用される。

【0041】カソードの触媒層は、主として先に述べた本発明の固体高分子電解質材料(-SO<sub>3</sub>H型)と触媒とが含有されており、電池出力の向上と、その高い電池出力を安定して得ることが可能な触媒層内の良好なイオン伝導性と撥水性の確保とガス拡散性の向上が図られている。

【0042】カソードの触媒層に含有される本発明の固体高分子電解質材料は、含フッ素モノマーAに基づく繰り返し単位と、含フッ素モノマーBに基づく繰り返し単位とを含む共重合体からなるが、含フッ素モノマーA、含フッ素モノマーBとともにパーフルオロモノマーであることが好ましい。特に、含フッ素モノマーBが下記式(2)で表される化合物であることが好ましく、中でも特に式(6)で表される化合物が好ましい。

### 【0043】

#### 【化11】



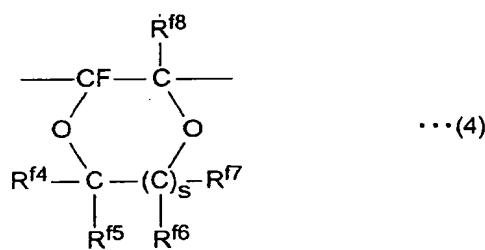
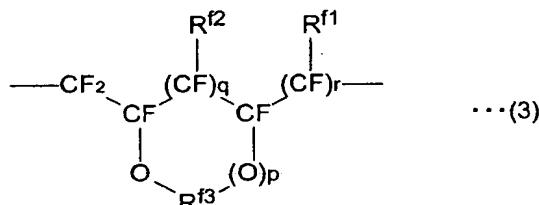
【0044】ここで、式(2)及び式(6)中、kは0~2の整数、mは1~12の整数、k'は0又は1を示し、Yはフッ素原子又はトリフルオロメチル基をそれぞ

れ示し、Xは前述の式(1)に記載のXと同義である。このように、含フッ素モノマーAと含フッ素モノマーBとがともにパーフルオロモノマーであると、得られる固体高分子電解質材料の撥水性及び耐久性が向上する。また、含フッ素モノマーBが式(2)で示される化合物であると、得られる固体高分子電解質材料は良好なイオン伝導性を示す。

【0045】そして、本発明における含フッ素モノマーAとは、先に述べたように具体的には分子中に脂肪族環構造を有するモノマーと、環化重合性モノマーとの2種類のタイプがあるが、含フッ素モノマーAに基づく繰り返し単位が下記式(3)～(5)の何れかで表されることが好ましい。

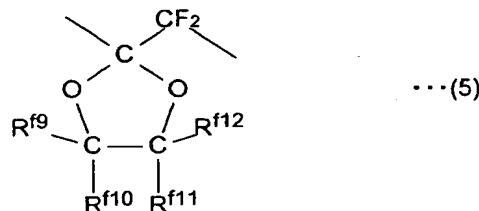
【0046】

【化12】



【0047】

【化13】



【0048】ここで、式(3)中、p、q及びrはそれぞれ独立に0又は1を示し、R"及びR'は同一でも異なっていてもよく、それぞれフッ素原子、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基又は炭素数1～5のパーフルオロアルコキシ基の何れかを示し、R"は炭素数1～3のパーフルオロアルキレン基であって、置換基として炭素数1～5のパーフルオロアルキル基又は炭素数1～5のパーフルオロアルコキシ基を有していてもよい。

【0049】また、式(4)中、sは0又は1を示し、R"、R'、R"及びR'は同一でも異なっていてもよく、それぞれフッ素原子又は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基の何れかを示し、R"はフッ素原子、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基又は炭素数1～5の

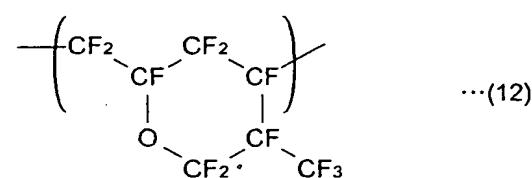
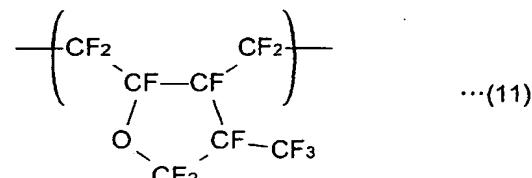
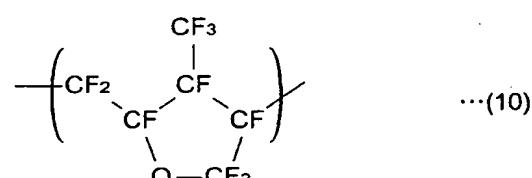
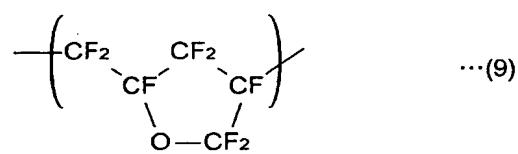
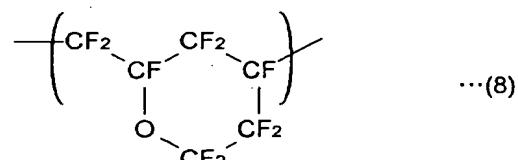
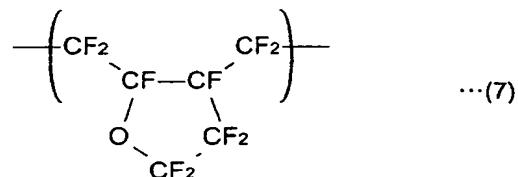
パーフルオロアルコキシ基を示す。ただし、上記のR"とR'は、s=0のときに連結してスピロ環を形成してもよい。

【0050】更に、式(5)中、R"、R'"、R'"及びR'"は同一でも異なっていてもよく、それぞれフッ素原子又は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基の何れかを示す。

【0051】前述の式(3)で示される繰り返し単位の構造は、環化重合性モノマーから形成することができ、R"で示されるパーフルオロアルキレン基には、置換基として炭素数1～5のパーフルオロアルキル基又は炭素数1～5のパーフルオロアルコキシ基が結合していてもよい。また、環化重合した場合、式(3)において、q=0のときr=1であり、q=1のときr=0である。当該繰り返し単位としては、具体的には、例えば、下記式(7)～(22)に示すものが挙げられる。

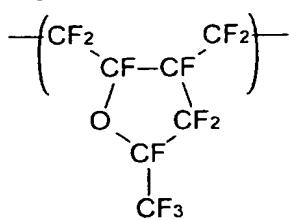
【0052】

【化14】

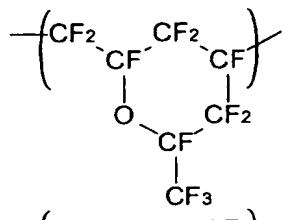


15

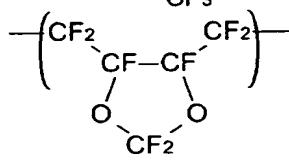
【化15】



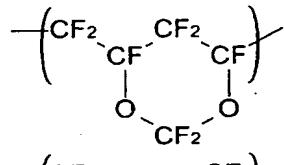
…(13)



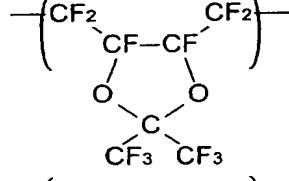
…(14)



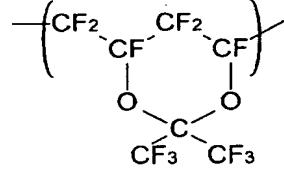
…(15)



…(16)



…(17)

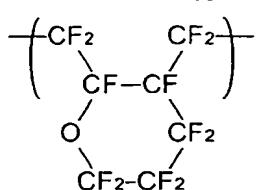


…(18)

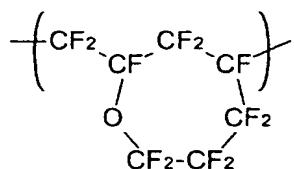
【0054】

【化16】

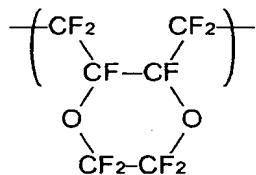
16



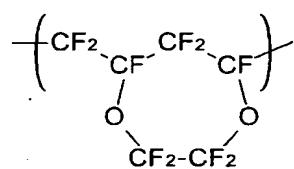
…(19)



…(20)



…(21)



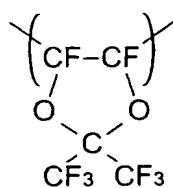
…(22)

\* 【0055】また、前述の式(4)で示される繰り返し  
 30 単位の構造は、分子中に脂肪族環構造を有するモノマーから形成することが可能である。当該繰り返し単位としては、具体的には、例えば、下記式(23)～(32)に示すものが挙げられる。更に、式(4)で示される繰り返し単位の構造において、 $s = 0$ のとき $R^4$ と $R^5$ により形成されるスピロ環が4～6員環である場合、この環を構成する元素としてエーテル性酸素原子が含まれていてもよく、この環には置換基としてパーフルオロアルキル基が結合していてもよい。このような分子中に脂肪族環構造を有するモノマーに基づく繰り返し単位の構造としては、例えば、下記式(33)に示すものが挙げられる。

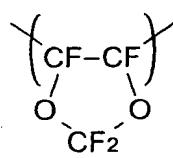
【0056】

【化17】

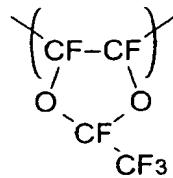
17



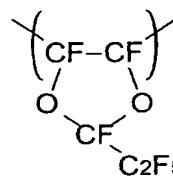
…(23)



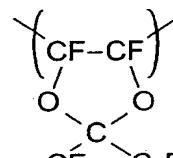
…(24)



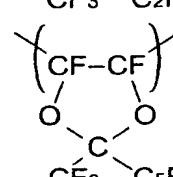
…(25)



…(26)



…(27)

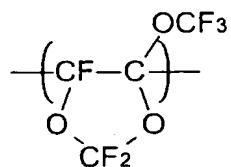


…(28)

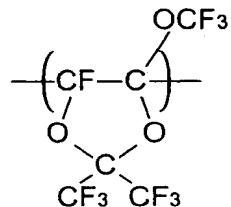


…(29)

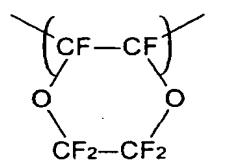
18



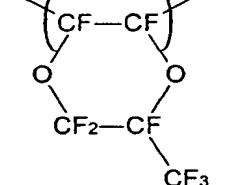
…(30)



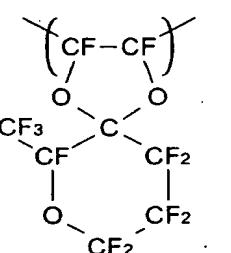
…(31)



…(32)



…(33)



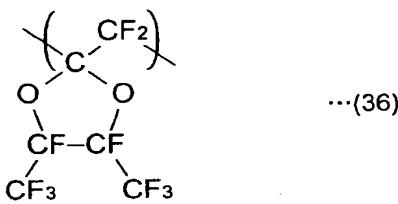
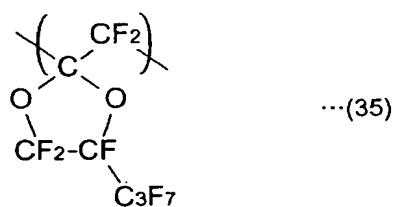
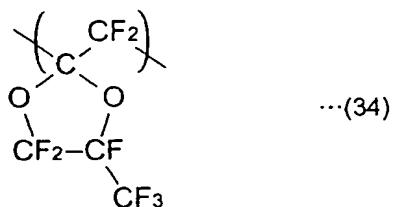
【0057】

【化18】

\* 【0058】更に、前述の式(5)で示される繰り返し単位の構造も、分子中に脂肪族環構造を有するモノマーから形成することが可能である。当該繰り返し単位としては、具体的には、例えば、下記式(34)～(36)に示すものが挙げられる。

【0059】

【化19】



【0060】含フッ素モノマーAに基づく繰り返し単位の中でも、特に式(7)、式(23)、式(24)、式(29)及び式(34)でそれぞれ表される繰り返し単位からなる群から選ばれる1種以上が好ましい。これらの繰り返し単位を固体高分子電解質材料を構成する共重合体中に導入するために原料として使用されるモノマー(含フッ素モノマーA)はそれぞれ以下のとおりである。式(7)：パーフルオロ(3-ブテニルビニルエーテル)、式(23)：パーフルオロ(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール)、式(24)：パーフルオロ(1,3-ジオキソール)、式(29)：2,2,4-トリフルオロ-5-トリフルオロメトキシ-1,3-ジオキソール、式(34)：パーフルオロ(2-メチレン-4-メチル-1,3-ジオキソラン)。

【0061】これらの繰り返し単位と、前述の式(6)で表されるモノマーに基づく繰り返し単位とを含む共重合体からなる固体高分子電解質材料は、イオン伝導性が高く、撥水性に優れかつ酸素透過性に優れるので特に好ましい。特に、上記共重合体のうち-SO<sub>3</sub>H基を有するものを固体高分子型燃料電池のカソードの触媒層に含有させると、得られる固体高分子型燃料電池の出力を従来よりも高めることができる。

【0062】本発明の固体高分子電解質材料の中でも、前述の式(I)で表される繰り返し単位と、式(II)で表される含フッ素モノマーDに基づく繰り返し単位とから実質的になる共重合体であって、含フッ素モノマーDに基づく繰り返し単位の含有率が10～75モル%であり、かつ、数平均分子量が5000～5000000である含フッ素ポリマーも好ましい。

【0063】更に、その他には、パーフルオロ(2-メチレン-4-メチル-1,3-ジオキソラン)に基づく繰り返し単位と、前述の式(I)で表される含フッ素モノマーDに基づく繰り返し単位とから実質的になる共重合体であって、含フッ素モノマーDに基づく繰り返し単位の含有率が10～75モル%であり、かつ、数平均分子量が5000～5000000である含フッ素ポリマーも好ましい。

【0064】そして更に、本実施形態のように本発明の固体高分子電解質材料を固体高分子型燃料電池の電解質材料として使用する場合、含フッ素モノマーAに基づく繰り返し単位と含フッ素モノマーBに基づく繰り返し単位とを含む共重合体の-SO<sub>3</sub>X基が、-SO<sub>3</sub>H基以外であるときは、酸型化処理をして-SO<sub>3</sub>H基に変換してから使用する。なお、前駆体の-SO<sub>3</sub>F基の部分の加水分解処理は、例えば、NaOHやKOH等の塩基の水溶液又は該塩基と水と水溶性有機溶媒との混合溶液を使用して-SO<sub>3</sub>Na基、-SO<sub>3</sub>K基等に変換する。これらの酸型化処理は、例えば、塩酸、硝酸や硫酸等の水溶液を使用し、-SO<sub>3</sub>H基に変換する。

【0065】また、本発明の固体高分子電解質材料である共重合体の軟化温度は100℃以上であることが好ましい。ここで、本発明における固体高分子電解質材料の軟化温度とは、固体高分子電解質材料の動的粘弾性の評価試験において、固体高分子電解質材料の温度を室温附近から徐々に昇温させながらその弾性率を測定した場合に、固体高分子電解質材料の弾性率が急激に低下しはじめるときの温度を示す。従って、本発明における軟化温度は通常tan δの値より求めるガラス転移温度とは異なり、一般に該ガラス転移温度よりも低い温度領域で観測される温度を示す。

【0066】この軟化温度は、具体的には熱的機械分析装置(TMA)を用い、直径1mmの石英プローブによるベネトレーション法により測定することができる。すなわち、測定する固体高分子電解質材料を溶液からキャストしてフィルムとし、このフィルムに対して石英プローブを当該フィルムの面の法線方向から接触させ、1～10℃/minの昇温速度で温度を上昇させてフィルムに対するプローブのめり込みによりフィルムの厚みが急激に減少しはじめる温度を軟化温度として計測する。

【0067】なお、この方法により得られる軟化温度の値が、先に述べたポリマーの弾性率の温度依存性のプロ

フィールに現れる急激な弾性率の低下が観測されはじめる温度の値に一致することを予め確認した。また、フィルムにかかるプローブの荷重が小さすぎる場合にはフィルムの熱膨張が観測されるが、荷重を最適化することにより支障なくフィルムの軟化温度におけるプローブのめり込みの度合いを計測することができる。

【0068】固体高分子型燃料電池の作動温度は一般に80℃以下であるので、触媒層に含有される固体高分子電解質材料の軟化温度が100℃以上であれば、電池の作動中において触媒層中の固体高分子電解質材料の膨潤度等の物性の経時的な変化を抑制することが可能となる。そのため、電池作動中における触媒層中の固体高分子電解質材料の耐久性が向上する。また、軟化温度が100℃以上の固体高分子電解質材料をカソードの触媒層に加えて、アノードの触媒層、高分子電解質膜の材料として使用すれば、上記と同様に電池作動中におけるアノードの触媒層中の電解質材料或いは高分子電解質膜の耐久性が向上し、ひいては電池寿命を向上させることができる。

【0069】更に、この場合には、高分子電解質膜にも軟化温度が100℃以上の固体高分子電解質材料を用いることにより従来の固体高分子型燃料電池の作動温度を80℃よりも高くすることができる。これにより、電池の排熱をより有効に利用することが可能となるとともに、電池の除熱が容易となるため作動中の電池の温度制御がより容易となる。

【0070】また、この場合には、アノード反応ガス中に含まれる一酸化炭素等による触媒被毒を軽減することが可能となり、この点においても電池寿命を向上させることができが可能となる。更に、本発明の固体高分子電解質材料を固体酸触媒として使用する場合にも軟化温度を高くすることができれば反応温度を高くすることができるのと、所望の反応をより高い温度領域において進行させることができとなる。

【0071】高い軟化温度を有し、且つ、膜としての実用強度を得るために、前述の式(1)で表される繰り返し単位と、式(I1)で表される含フッ素モノマーDに基づく繰り返し単位と、テトラフルオロエチレンに基づく繰り返し単位から実質的になる共重合体であって、前述の式(I)で表される繰り返し単位が5～70モル%、好ましくは10～60モル%、更に好ましくは20～60モル%であり、テトラフルオロエチレンに基づく繰り返し単位が10～85モル%、好ましくは15～70モル%、更に好ましくは20～60モル%であり、式(I1)で表される含フッ素モノマーDに基づく繰り返し単位の含有率が5～40モル%、好ましくは10～30モル%であり、かつ、数平均分子量が5000～50000である含フッ素ポリマーが特に好適である。

【0072】また、本発明の固体高分子電解質材料は、 $A_1$ が0.5～2.5ミリ当量/g乾燥樹脂(以下、m

e q. /gとする)であることが好ましい。固体高分子電解質材料の $A_1$ が0.5 meq. /g未満となると、固体高分子電解質材料の含水率が低下しそのイオン伝導性が低くなるので、固体高分子電解質材料を固体高分子型燃料電池の電極の触媒層の構成材料として使用すると、十分な電池出力を得ることが困難になる。

【0073】一方、固体高分子電解質材料の $A_1$ が2.5 meq. /gを超えると、固体高分子電解質材料中のイオン交換基の密度が増大し、固体高分子電解質材料の強度が低くなり易い。また、固体高分子型燃料電池の電極の触媒層の構成材料として使用すると、含水率が高くなりすぎるために触媒層におけるガス拡散性或いは排水性が低下してフラッディングが発生し易くなる。なお、上記と同様の観点から本発明の固体高分子電解質材料の $A_1$ は0.7～2.0 meq. /gであることがより好ましく、0.9～1.5 meq. /gであることが更に好ましい。

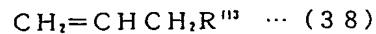
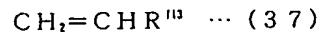
【0074】更に、本発明の固体高分子電解質材料の数平均分子量は特に限定されず、用途に応じて共重合体の重合度を変化させることにより適宜設定してよいが、本実施形態のように固体高分子型燃料電池のカソードの触媒層の構成材料として使用する場合には、5000～500000であることが好ましく、10000～300000であることがより好ましい。固体高分子電解質材料の数平均分子量が5000未満であると、膨潤度等の物性が経時に変化するため耐久性が不十分となる。一方、数平均分子量が500000を超えると、溶液の調製が困難になる。

【0075】また、本発明の固体高分子電解質材料中の含フッ素モノマーAに基づく繰り返し単位と含フッ素モノマーBに基づく繰り返し単位との比率(物質量比)は特に限定されず、用途に応じて適宜設定してよいが、本実施形態のように固体高分子型燃料電池のカソードの触媒層の構成材料として使用する場合には、上記 $A_1$ の範囲に適合するように選定されるのが好ましい。

【0076】また、本発明の固体高分子電解質材料には、当該固体高分子電解質材料を構成する繰り返し単位として含フッ素モノマーAに基づく繰り返し単位及び含フッ素モノマーBに基づく繰り返し単位以外の他の繰り返し単位が強度の調整等の必要に応じて含有されていてもよい。このような他の繰り返し単位を与えるモノマーは特に限定されるものではないが、例えば、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、フッ化ビニル、エチレン、下記式(37)～(40)で表される含フッ素ビニル化合物等が挙げられる。

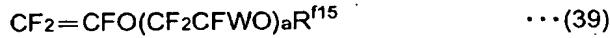
【0077】なお、得られる共重合体の強度を向上させる場合、これらのモノマーの中では、重合反応に対する活性の高さと、耐久性(バーフルオロ構造)と、入手の

容易さとの観点からテトラフルオロエチレンを用いることが好ましい。



【0078】

【化20】



【0080】ここで、式(37)及び式(38)中、R<sup>13</sup>は炭素数1～12のパーフルオロアルキル基を示す。また、式(39)中、aは0～3の整数を示し、Wはフッ素原子又はトリフルオロメチル基を示し、R<sup>15</sup>

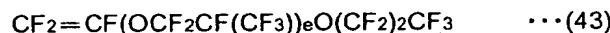
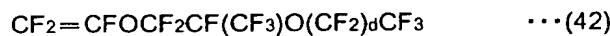
は直鎖又は分岐構造を有する炭素数1～12のパーフルオロアルキル基を示す。更に、式(40)中、R<sup>14</sup>は直鎖又は分岐構造を有する炭素数1～12のパーフルオロアルキレン基であって、エーテル結合性の酸素原子が含まれていてもよく、Zは-CN、-COOR<sup>16</sup>(R<sup>16</sup>は炭素数1～6のアルキル基を示す。)又は-CO<sup>17</sup>Fからなる群から選ばれる何れかを示す。

【0081】また、本発明の固体高分子電解質材料について、含フッ素モノマーAに基づく繰り返し単位及び含フッ素モノマーBに基づく繰り返し単位以外に他の繰り返し単位を含有させる場合、他の繰り返し単位の含有量は、固体高分子電解質材料の用途に応じて適宜設定してよい、本実施形態のように固体高分子型燃料電池のカソードの触媒層の構成材料として使用する場合には、固体高分子電解質材料を構成する共重合体中の当該他の繰り返し単位の含有量は35質量%未満とすることが好ましい。この値が35質量%を超えると、燃料電池の出力アップの効果が小さくなる。

【0082】更に、式(39)で表される含フッ素ビニルエーテル化合物の中では、下記式(41)～(43)で表される含フッ素ビニルエーテル化合物を用いることが好ましい。ただし、下記式(41)～(43)中、bは1～8の整数、dは1～8の整数、eは2又は3をそれぞれ示す。

【0083】

【化21】



【0084】また、本発明におけるカソードの触媒層にそれぞれ含まれる触媒は特に限定されるものではないが、例えば、白金等の白金族金属又はその合金等をカーボンに担持した触媒が好ましい。

【0085】更に、カソードの触媒層において、触媒と固体高分子電解質材料との質量比の範囲は、触媒の質量

(金属とカーボン担体をあわせた全質量)：固体高分子電解質材料の質量=20:80～95:5であることが好ましく、30:70～90:10であることがより好ましい。

【0086】ここで、固体高分子電解質材料に対する触媒の含有率が低すぎると、触媒量が少なくなるので反応サイトが不足する傾向がある。また、触媒を被覆する固体高分子電解質材料の被覆層の厚みが大きくなり固体高分子電解質材料中における反応ガスの拡散速度が小さくなる傾向がある。更に、反応ガスの拡散に必要な細孔が樹脂により塞がれてフラッディングの現象が生じ易くなるおそれがある。

【0087】一方、固体高分子電解質材料に対する触媒の含有率が高すぎると、触媒に対して当該触媒を被覆する固体高分子電解質材料の量が不足して反応サイトが少くなり電池出力が低下する傾向がある。また、固体高分子電解質材料は、触媒層のバインダ及び触媒層と高分子電解質膜との接着剤としても機能するが、その機能が不十分となり触媒層構造を安定に維持できなくなる傾向が大きくなる。

【0088】また、この燃料電池のアノードの触媒層の構成は特に限定されず、従来の固体高分子型燃料電池のアノードの触媒層と同様の構成にでき、本発明の固体高分子電解質材料を含有していてもよく、他の樹脂を含有していてもよい。

【0089】更に、本発明におけるカソード及びアノードの触媒層の層厚は、1～500μmであることが好ましく、5～100μmであることがより好ましい。更に、本発明における触媒層には、必要に応じてPTFE等の撥水化剤を含有させててもよい。ただし、撥水化剤は絶縁体であるためその量は少量であるほど望ましく、その添加量は30質量%以下が好ましい。

【0090】また、本発明の固体高分子型燃料電池に使用する高分子電解質膜は、湿潤状態で良好なプロトン伝導性を示すイオン交換膜が用いられ、耐久性の観点からパーフルオロポリマーからなるイオン交換膜が好ましい。高分子電解質膜を構成する固体高分子材料としては、例えば、本発明の固体高分子電解質材料を用いてよく、従来の固体高分子型燃料電池に使用されているイオン交換樹脂等を用いてもよい。

【0091】以下、本発明において固体高分子電解質材料に用いる含フッ素ポリマーの製造方法の一例について説明する。先ず、含フッ素モノマーBとしては、-SO<sub>2</sub>F基又は-SO<sub>2</sub>Cl基を有するものを用いる。含フッ素モノマーAと含フッ素モノマーBとの重合反応は、ラジカルが生起する条件のもとで行われるものであれば特に限定されない。例えば、バルク重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、液体又は超臨界の二酸化炭素中の重合等により行なってもよい。

【0092】ラジカルを生起させる方法は特に限定され

ず、例えば、紫外線、 $\gamma$ 線、電子線等の放射線を照射する方法を用いてもよく、通常のラジカル重合で用いられるラジカル開始剤を使用する方法を用いてもよい。重合反応の反応温度も特に限定されず、例えば、通常は15~150°C程度である。ラジカル開始剤を使用する場合、ラジカル開始剤としては、例えば、ビス(フルオロアシル)バーオキシド類、ビス(クロロフルオロアシル)バーオキシド類、ジアルキルバーオキシジカーボネート類、ジアシルバーオキシド類、バーオキシエステル類、アゾ化合物類、過硫酸塩類等が挙げられる。

【0093】溶液重合を行なう場合には、使用する溶媒は取り扱いの観点から、通常は20~350°Cの沸点を有していることが好ましく、40~150°Cの沸点を有していることがより好ましい。そして、溶媒中に、含フッ素モノマーと含フッ素ビニル化合物とを所定量投入し、ラジカル開始剤等を添加してラジカルを生起させて重合を行なう。

【0094】ここで、使用可能な溶媒としては、例えば、(i)バーフルオロトリブチルアミン、バーフルオロトリプロピルアミン等のポリフルオロトリアルキルアミン化合物、(ii)バーフルオロヘキサン、バーフルオロオクタン、バーフルオロデカン、バーフルオロドデカン、バーフルオロ(2,7-ジメチルオクタン)、2H,3H-バーフルオロペンタン、1H-バーフルオロヘキサン、1H-バーフルオロオクタン、1H-バーフルオロデカン、1H,4H-バーフルオロブタン、1H,1H,1H,2H,2H-バーフルオロヘキサン、1H,1H,1H,2H,2H-バーフルオロオクタン、1H,1H,1H,2H,2H-バーフルオロデカン、3H,4H-バーフルオロ(2-メチルペンタノン)、2H,3H-バーフルオロ(2-メチルペンタノン)等のフルオロアルカン、(iii)3,3-ジクロロ-1,1,1,2,2-ペンタフルオロプロパン、1,3-ジクロロ-1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパン、1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン等のクロロフルオロアルカン、(iv)ヘキサフルオロプロペンの2量体、ヘキサフルオロプロペンの3量体等の分子鎖末端に二重結合を有しないフルオロオレフィン、(v)バーフルオロデカリン、バーフルオロシクロヘキサン、バーフルオロ(1,2-ジメチルシクロヘキサン)、バーフルオロ(1,3-ジメチルシクロヘキサン)、バーフルオロ(1,3,5-トリメチルシクロヘキサン)、バーフルオロジメチルシクロブタン(構造異性を問わない)等のポリフルオロシクロアルカン、(vi)バーフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)等のポリフルオロ環状エーテル化合物、(vii)n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、i-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、i-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、i-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、i-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、i-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、i-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、i-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、i-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、i-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、i-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、i-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、i-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、i-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、i-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、i-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、i-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、i-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、i-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、i-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、i-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、i-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、i-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、i-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、i-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、i-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、i-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、i-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、i-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、i-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、i-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、i-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、i-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、i-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、i-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、i-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、i-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、i-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、i-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、i-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、i-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、i-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、i-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、n-C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>OCH<sub>2</sub</sub>

カフルオロー-1-オクタノール等が挙げられる。また、アルコール以外の有機溶媒としては、酢酸等のカルボキシル基を有する有機溶媒も使用できる。

【0101】ここで、水酸基を有する有機溶媒は上記の溶媒を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよく、更に、水又は他の含フッ素溶媒等と混合して用いてもよい。他の含フッ素溶媒としては、先に述べた固体高分子電解質材料の製造における溶液重合反応において、好ましい含フッ素溶媒として例示した含フッ素溶媒が例示される。

【0102】なお、水酸基を有する有機溶媒を水又は他の含フッ素溶媒との混合溶媒として使用する場合、水酸基を有する有機溶媒の含有量は溶媒全質量に対して10%以上であることが好ましく、20%以上であることがより好ましい。また、この場合、はじめから固体高分子電解質材料を混合溶媒中に溶解又は分散させてもよく、また、固体高分子電解質材料を先ず水酸基を有する有機溶媒に溶解又は分散させた後、水又は他の含フッ素溶媒を混合してもよい。更に、このような溶媒に対する固体高分子電解質材料の溶解又は分散は、大気圧下又はオートクレーブなどで密閉加圧した条件のもとで、0~250℃の温度範囲で行なうことが好ましく、20~150℃の範囲で行なうことがより好ましい。

【0103】また、本発明の液状組成物中の固体高分子電解質材料の含有量は液状組成物全質量に対して1~50%であることが好ましく、3~30%であることがより好ましい。固体高分子電解質材料の含有量が1%未満であると、この液に触媒を混合することにより塗工液を調製し、これを用いてカソードの触媒層を作製するときに所望の厚みの触媒層を作製するのに塗工回数が多くなることや、このような塗工液は、多量の有機溶媒を含むためコストがかかりかつその除去作業の時間が長くなる等、製造作業を効率よく行ないにくい。一方、固体高分子電解質材料の含有量が50%を超えると液状組成物の粘度が高くなりすぎて取扱いにくくなり易い。

【0104】更に、液状組成物には本発明の固体高分子電解質材料に加え、これとは別の固体高分子電解質材料となる樹脂を含有させてもよく、この場合、液状組成物を原料として得られる触媒層のガス拡散性及び撥水性を十分に確保する観点から、液状組成物中の本発明の固体高分子電解質材料の含有量は液状組成物中の全ての固体高分子電解質材料の総質量に対して20%以上であることが好ましく、50%以上であることがより好ましい。

【0105】そして、カソードの触媒層は、本発明の液状組成物に白金が担持されたカーボンブラック等の微粒子からなる触媒を混合して調製した触媒層形成用の塗工液を用いて、高分子電解質膜、ガス拡散層、又は、支持板上に厚さが均一になるように形成し、溶媒を乾燥除去後、必要に応じてホットプレスを施すなどすることにより作製できる。塗工液は所望により本発明の液状組成物

と触媒とを混合した後、溶媒を留去して固体分を取り出し、別の溶媒に再分散することにより調製したものを用いてもよい。その再分散溶液は、通常前述のアルコール性溶媒から選択され、水を含んでいてもよい。このようにして、ガス拡散性及び撥水性に優れるカソードの触媒層が得られる。

【0106】特に、ポリマー自体の軟化温度が100℃以上である固体高分子電解質材料を含む液状組成物から塗工液を調製して触媒層を作製すると、層内のガス拡散性が顕著に向上する。固体高分子電解質材料の軟化温度が100℃以上であると、塗工液から溶媒が徐々に揮発する際に固体高分子電解質材料が収縮しにくいため、固体高分子電解質材料の内部又は固体高分子電解質材料により被覆された触媒粒子の凝集体間に適度な大きさの細孔が形成されていくためであると考えられる。

【0107】また、アノードの触媒層も上記のカソードの触媒層と同様にして形成することができる。ただし、アノードの触媒層形成用の塗工液は本発明の液状組成物を用いてもよく、従来の固体高分子電解質材料を所定の溶媒に溶解または分散させた液を用いて調製してもよい。

【0108】そして、作製されたカソードの触媒層及びアノードの触媒層を高分子電解質膜とガス拡散層との間に配置することにより、固体高分子型燃料電池を作製できる。ここで、触媒層を高分子電解質膜上に形成した場合には、例えば、別途用意したガス拡散層を触媒層上に隣接して配置又は接合する。また、触媒層をガス拡散層上に形成し、ガス拡散電極を予め形成した場合には、例えば、別途用意した高分子電解質膜を触媒層に隣接して配置又は接合する。更に、触媒層を支持板上に形成した場合には、例えば、別途用意した高分子電解質膜に転写し、その後支持板を剥離して別途用意したガス拡散層を触媒層上に隣接して配置又は接合する。

【0109】高分子電解質膜と触媒層、触媒層とガス拡散層の接合は、例えば、ホットプレスやロールプレスにより行ってもよい。このとき、パーカルオロスルホン酸ポリマー溶液等を接着剤に用いて非加熱により両者を接合させてもよい。

【0110】また、先に述べたように、電池を構成する高分子電解質膜を本発明の固体高分子電解質材料を用いて作製してもよい。

【0111】以上、本発明の好適な実施形態について詳細に説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。例えば、上記の実施形態においては、アノード反応ガスとして水素を主成分とするガスを用いる場合の固体高分子型燃料電池について説明したが、本発明の固体高分子型燃料電池は、例えば、アノード反応ガスとしてメタノールガスをアノードに直接導入する構成のものであってもよい。

【0112】また、上記の実施形態においては、本発明

の固体高分子電解質材料を含む液状組成物を固体高分子型燃料電池の電極の触媒層に用いる場合について説明したが、他の用途にも使用できる。例えば、本発明の固体高分子電解質材料を用いて膜を形成する場合、1) 食塩電解等に使用する陽イオン選択透過膜、2) 水電解用の膜、3) 過酸化水素製造、オゾン製造、排酸回収等に使用するプロトン選択透過膜、4) 脱塩又は製塩に使用する電気透析用陽イオン交換膜等として各種の電気化学プロセスにおいて使用できる。

【0113】更に、電気化学プロセス以外にも、本発明の固体高分子電解質材料を用いて膜を形成し、例えば、酸、塩基、及び塩類の分離精製に用いる拡散透析用の膜、蛋白質分離のための荷電型多孔膜（荷電型逆浸透膜、荷電型限外ろ過膜、荷電型ミクロろ過膜等）、除湿膜、加湿膜等にも使用できる。更に、本発明の固体高分子電解質材料は、例えば、リチウムイオン電池のポリマー電解質、固体酸触媒、陽イオン交換樹脂、修飾電極を用いたセンサー、空気中の微量イオンを除去するためのイオン交換フィルターやアクチュエーター等にも使用できる。

## 【0114】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明について更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例及び比較例の説明において下記化合物を下記略号を用いて記載する。

PSVE :  $\text{CF}_3=\text{CFOCF}_2\text{CF} (\text{CF}_3) \text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 、

PSVE-H :  $\text{CF}_3=\text{CFOCF}_2\text{CF} (\text{CF}_3) \text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{H}$ 、

BVE : パーフルオロ（3-ブテニルビニルエーテル）、

PDD : パーフルオロ（2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール）、

MMD : パーフルオロ（2-メチレン-4-メチル-1, 3-ジオキソラン）

TFE : テトラフルオロエチレン

IPP :  $(\text{CH}_2)_2\text{CHOC} (= \text{O}) \text{OOC} (= \text{O}) \text{OCH} (\text{CH}_2)_2$

HCFC141b :  $\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{F}$ 、

HCFC225cb :  $\text{CCl}_2\text{F}_2\text{CF}_2\text{CHCl}_2\text{F}$ 。

【0115】【合成例1】（PDD/PSVE-H共重合体1）

容積0. 2Lのステンレス製オートクレーブに、PDD 26. 0g、PSVE 127. 8g、IPP 0. 46gを入れ、オートクレーブ内の気体を窒素によりバージした後、窒素を全圧が0. 3MPa（ゲージ圧）となるように導入した。次に、オートクレーブ内の温度を40℃として、内容物を攪拌しながら重合を開始した。重合開始から10時間後、オートクレーブを冷却し系内のガス

をバージして重合を止め、HCFC225cbで希釈後、ヘキサンに投入することでポリマーを沈殿させ、ヘキサンで2回、更にHCFC141bで1回洗浄した。

【0116】ろ過後、80℃で16時間、真空乾燥することにより、白色のポリマー41. 6gを得た。元素分析で硫黄の含有量を求め、ポリマー中のPDDに基づく繰り返し単位とPSVEに基づく繰り返し単位とのモル比（PDD/PSVE）と $A_1$ とを求めたところ、PDD/PSVE = 56. 5 / 43. 5 であり、 $A_1 = 1. 31 \text{ meq. / g}$  であった。また、GPCによりポリマーの数平均分子量を測定したところポリメタクリル酸メチル換算の数平均分子量は3. 3万であった。重量平均分子量は5. 6万であった。

【0117】次に、得られたポリマーをKOHの水/エタノール混合溶液に浸漬して加水分解処理し、次いで、希硫酸水溶液に浸漬して酸型化処理した。次に、ポリマーをイオン交換水により洗浄し乾燥した後、エタノールに溶解してポリマー（PDD/PSVE-H共重合体1）10質量%の透明なエタノール溶液を得た。

【0118】上記のポリマーのエタノール溶液を使用してキャスト膜を作成し、先に述べた1mmΦ石英プローブによるペネトレーション法によりポリマーの軟化温度を測定した。先ず、ポリマーのエタノール溶液10質量部とブタノール2質量部の混合溶液を調製し、この溶液を用いて室温でキャスト製膜し、160℃において30分乾燥させることにより厚みが約200μmのキャスト膜を得た。次に、得られたキャスト膜をTMA（マックサイエンス社製）にセットした。

【0119】そして昇温速度5℃/minでキャスト膜の温度を昇温させながら、キャスト膜と1mmΦ石英プローブとの接触部に対して0. 2Hzのsinカーブに基づく振動荷重（荷重振動範囲：1~6g、平均荷重：3. 5g）をかけて、キャスト膜の厚みの変化を測定した。そして、キャスト膜に対するプローブのめり込みにより膜の厚みが急激に減少はじめる温度を軟化点として計測した。その結果、このポリマーの軟化温度は150℃であった。

【0120】【合成例2】（PDD/PSVE-H共重合体2）

容積0. 2Lのステンレス製オートクレーブに、PDD 36. 4g、PSVE 123. 1g、IPP 0. 48gを入れ、合成例1と同様にして重合を開始した。重合開始から3. 2時間後、オートクレーブを冷却し、系内のガスをバージして重合を止め、HCFC225cbで希釈後ヘキサンに投入することで沈殿させ、ヘキサンで2回、更にHCFC141bで1回洗浄した。

【0121】ろ過後、80℃で16時間、真空乾燥することにより、白色のポリマー25. 3gを得た。得られたポリマーについて合成例1と同様に、加水分解、酸型化処理してPDD/PSVE-H共重合体2を得るとと

もに合成例1と同様のキャラクタリゼーションを行なつた。その結果、 $PDD/PSVE = 69.8/30$ 。

2.  $A_1 = 0.99 \text{ meq. / g}$ 、ポリメタクリル酸メチル換算の数平均分子量：5.8万、重量平均分子量：9.5万、軟化温度：180°Cであった。

【0122】【合成例3】(BVE/PSVE-H共重合体1)

窒素雰囲気下において、容積300mLのフラスコに、BVE 120.0g、PSVE 128.5g、IPP 0.76gを入れ、フラスコ内の温度を40°Cとして、内容物を攪拌しながら重合を開始した。重合開始から16.7時間後、フラスコ内を冷却して重合を止め、ヘキサンに投入することでポリマーを沈殿させ、さらにヘキサンで3回洗浄した。

【0123】ろ過後、80°Cで16時間、真空乾燥することにより、白色のポリマー47.8gを得た。得られたポリマーについて合成例1と同様に、加水分解、酸型化処理してBVE/PSVE-H共重合体1を得るとともに合成例1と同様のキャラクタリゼーションを行なつた。その結果、 $BVE/PSVE = 67.0/33$ 。

0.  $A_1 = 0.99 \text{ meq. / g}$ 、ポリメタクリル酸メチル換算の数平均分子量：2.9万、重量平均分子量：4.2万、軟化温度：110°Cであった。

【0124】【合成例4】(BVE/PSVE-H共重合体2)

窒素雰囲気下において、容積300mLのフラスコに、BVE 150.0g、PSVE 103.0g、IPP 0.77gを入れ、合成例3と同様にして重合を開始した。重合開始から10.7時間後、フラスコ内を冷却して重合を止め、ヘキサンに投入することでポリマーを沈殿させ、ヘキサンで3回、さらにHCF C 141bで1回洗浄した。

【0125】ろ過後、80°Cで16時間、真空乾燥することにより、白色のポリマー38.0gを得た。得られたポリマーについて合成例1と同様に、加水分解、酸型化処理してBVE/PSVE-H共重合体2を得るとともに合成例1と同様のキャラクタリゼーションを行なつた。その結果、 $BVE/PSVE = 76.1/23$ 。

9.  $A_1 = 0.75 \text{ meq. / g}$ 、ポリメタクリル酸メチル換算の数平均分子量：3.8万、重量平均分子量：5.3万、軟化温度：110°Cであった。

【0126】【合成例5】(TFE/PSVE-H共重合体)

固体高分子型燃料電池の電極の触媒層の材料又は高分子電解質膜の材料として従来より用いられている、TFE/PSVE共重合体を公知の方法により製造した。得られたポリマーについて合成例1と同様に、加水分解、酸型化処理してTFE/PSVE-H共重合体を得るとともに合成例1と同様にしてキャラクタリゼーションを行なつたところ、 $TFE/PSVE = 82.2/17$ 。

8.  $A_1 = 1.1 \text{ meq. / g}$ 、軟化温度：80°Cであった。

【0127】【合成例6】(MMD/PSVE-H共重合体1)

0.2LのオートクレーブにIPP:0.68g、PSVE:207.1g、MMD:20.0gを入れ、減圧脱気したあとに窒素で加圧バージを3回行い、窒素で全圧が0.12MPa(ゲージ圧)となるように加圧した。40°Cに昇温し、2.5時間反応させた。重合溶液をヘキサンに注いでポリマーを凝集し、さらにヘキサンで3回洗浄した。室温で一晩、真空乾燥を行い、さらに80°Cで一晩真空乾燥を行った。収量：16.9g(収率：7.4%)。

【0128】元素分析で硫黄の含有量を求め、ポリマー中のMMDに基づく繰り返し単位とPSVEに基づく繰り返し単位とのモル比( $MMD/PSVE$ )と $A_1$ とを求めたところ、 $MMD/PSVE = 76.0/24.0$ であり、 $A_1 = 0.82 \text{ meq. / g}$ であった。また、GPCによりポリマーの数平均分子量を測定したところポリメタクリル酸メチル換算の数平均分子量は4.5万、重量平均分子量は7.0万であった。

【0129】ポリマーをKOH/H<sub>2</sub>O/DMSO=1/59/30(質量比)の溶液に浸漬し、90°Cで7日間保持した。室温に戻して水洗を行い、さらに90°Cで水に浸漬した。この水洗を3回繰り返した。さらに1mol/Lの塩酸に90°Cで1日浸漬し、室温に戻して水洗を行い、さらに90°Cで水に浸漬した。この水洗を3回繰り返した。80°Cで16時間オーブン中で乾燥し、さらに80°Cで真空乾燥し、酸型化したポリマーを得た。

【0130】合成例1と同様にしてこのポリマーの10質量%のエタノール溶液を調製し、キャスト膜を作製した。キャスト膜の軟化温度は135°Cであった。

【0131】【合成例7】(MMD/PSVE-H共重合体2)

仕込みのPSVEを207.1g、MMDを13.3gとし、窒素を導入して全圧を0.11MPa(ゲージ圧)とし、反応時間を6時間とした以外は合成例6と同様にしてポリマー19.6gを得た(収率：8.9%)。

【0132】合成例6と同様にポリマー中のMMDに基づく繰り返し単位とPSVEに基づく繰り返し単位とのモル比( $MMD/PSVE$ )と $A_1$ とを求めたところ、 $MMD/PSVE = 66.7/33.3$ であり、 $A_1 = 1.07 \text{ meq. / g}$ であった。また、ポリメタクリル酸メチル換算の数平均分子量は2.4万、重量平均分子量は3.9万であった。

【0133】上記ポリマーを合成例6と同様にして酸型化し、MMD/PSVE-H共重合体を得た。合成例1と同様にしてこのポリマーの9.6質量%のエタノール溶液を調製し、キャスト膜を作製した。キャスト膜の軟

化温度は125℃であった。

【0134】 [合成例8] (TFE/PDD/PSVE-H共重合体)

0.2LのオートクレーブにPDDを14.3g、PSVEを52.6g、HCFC-225cbを76.9g、IPPを0.36gを入れ、凍結脱気した。TFEを5.9g導入後、40℃に昇温して重合を開始した。このとき圧力は0.26MPa(ゲージ圧)であった。40℃で10時間反応させ、圧力が0.07MPa(ゲージ圧)になったところで、反応を停止した。重合溶液をヘキサンに注いでポリマーを凝集し、ヘキサンで3回洗浄した。80℃で一晩真空乾燥を行った。収量: 25.0g(収率: 34.4%)。

【0135】 <sup>19</sup>F-NMRでポリマー組成を求めたところ、TFE/PDD/PSVE=42/35/22(モル比)であり、A<sub>t</sub>は0.98meq./gであった。また、GPCによるポリメタクリル酸メチル換算の数平均分子量は5.3万、重量平均分子量は8.3万であつた。

【0136】 160℃でポリマーをプレスして厚さ10μmのフィルムを作製した。このフィルムをKOH/H<sub>2</sub>O/DMSO=11/59/30(質量比)の溶液に浸漬し、90℃で17時間保持して加水分解した。室温に戻して水洗を3回行った。さらに1mol/Lの硫酸に室温で2時間浸漬して水洗した。この硫酸浸漬と水洗を3回繰り返し、最後にさらに3回水洗を行った。80℃で16時間オーブン中で乾燥し、さらに80℃で真空乾燥し、酸型の乾燥フィルムを得た。合成例1の手法により測定した軟化温度は120℃であった。引っ張り試験における最大点応力は6.1MPa、破断点伸度は3.0%であった。膜として充分な強度を有することが確認できた。

【0137】 上記ポリマーから合成例1と同様にして酸型化ポリマーの14.5質量%エタノール溶液を調製することができた。

【0138】 なお、フィルムの引っ張り試験は、フィルムをJIS K-7127に規定される試験片タイプ2の形状(長さ: 150mm、幅: 10mm、標線間距離: 50mm)に切り出し、チャック間初期距離: 10mm、引張速度50mm/min、25℃、相対湿度50%の条件下で行った。

【0139】 (実施例1)、実施例1の単位セルは、以下に説明する手順により作製した。先ず、Pt担持カーボン(Pt担持量: 5.4質量%)を、PDD/PSVE-H共重合体1の10質量%エタノール溶液に分散させた分散液(Pt担持カーボンの質量: 上記共重合体の質量=6:4)を調製した。次に、分散液を十分に攪拌した後、更に蒸発乾固して得られる固形物を粉碎した。次に、この粉末を2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-

1-プロパノール中に再分散させ、固形分濃度が5質量

%であるカソードの触媒層形成用の塗工液を調製した。

【0140】 次に、Pt担持カーボン(Pt担持量: 40質量%)を、TFE/PSVE-H共重合体(A<sub>t</sub>=1.1meq./g)の9質量%エタノール溶液及びエタノールと混ぜて分散させ、更に水を加えて固形分濃度が8質量%であるアノードの触媒層形成用の塗工液(エタノールの質量: 水の質量=1:1、Pt担持カーボンの質量: 上記共重合体の質量=7:3)を調製した。

【0141】 また、アノード及びカソードのガス拡散層として、撥水性カーボンクロス(繊維織布)の片表面を撥水性カーボン粉末層(カーボンブラックとPTFEの混合物)で目詰めし、更にホットプレスを施して触媒層を形成するカーボン粉末層表面を平坦にした厚さ約340μmのものを用意した。更に、高分子電解質膜として、スルホン酸型パフルオロカーボン重合体からなる高分子電解質膜(商品名:フレミオンHR、旭硝子社製、A<sub>t</sub>=1.1meq./g、乾燥膜厚50μm)を用意した。

【0142】 次に、上記ガス拡散層の撥水性カーボン粉末層側の面にカソードの触媒層形成用の塗工液をPt量が0.8mg/cm<sup>2</sup>となるように一回塗布して乾燥させて触媒層を形成し、カソードを作製した。一方、アノードの触媒層形成用の塗工液をカソードと同様の手順で上記ガス拡散層シートの撥水性カーボン粉末層側の面にPt量が0.5mg/cm<sup>2</sup>となるように一回塗布して乾燥させて触媒層を形成し、アノードを得た。

【0143】 次に、得られたカソード及びアノードを有効電極面積が25cm<sup>2</sup>となるように切り出した。そして、カソード及びアノードともに触媒層側を内側に向けて対向させ、その間に高分子電解質膜を挟み込んだ状態でホットプレスすることでカソード及びアノードの各触媒層と高分子電解質膜とを接合させ、膜・電極接合体を作製した。

【0144】 (比較例1) 実施例1において調製したアノードの触媒層形成用の塗工液を用いて、アノードとカソードとの両方を作製した以外は、実施例1と同様にして膜・電極接合体を作製した。

【0145】 [電池特性試験] 上記の実施例1及び比較例1の各膜・電極接合体にガス流路の形成されたカーボン製のセバレータを装着して測定セルとし、電子負荷(高砂製作所社製、FK400L)と直流電源(高砂製作所社製、EX750L)を用いて測定セルの電流電圧特性試験を行った。測定条件は、水素導入口圧力: 0.15MPa、空気導入口圧力: 0.15MPa、測定セルの作動温度: 80℃とし、作動後10時間経過後、出力電流密度をそれぞれ0.3A/cm<sup>2</sup>、1.0A/cm<sup>2</sup>としたときのセル電圧(iRフリー)を測定した。また、この作動条件において水素利用率が70%、空気利用率が40%となように水素ガス及び空気の流量を調節した。その結果を表1に示す。

【0146】

【表1】

	電池特性	
	起動から10時間後の セル電圧 (iR free) /mV at 0.3A·cm <sup>-2</sup>	起動から10時間後の セル電圧 (iR free) /mV at 1A·cm <sup>-2</sup>
実施例 1	820	725
比較例 1	770	680

【0147】

【発明の効果】本発明によれば、脂肪族環構造を有する繰り返し単位が固体高分子電解質材料となる共重合体中に導入されているので、良好なイオン伝導性、撥水性を有し、かつガス透過性に優れた固体高分子電解質材料と、これを含む液状組成物並びに高い電池出力を安定的\*

\*に得ることのできる固体高分子型燃料電池を提供できる。また、本発明の固体高分子電解質材料は軟化温度が従来のものよりも高いので固体高分子型燃料電池だけでなく、他の電気化学プロセスにおけるイオン選択透過膜、逆浸透膜、ろ過膜、隔膜等として応用する際にも、高い温度で使用することができる特徴を有する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

H 01 M 8/02

識別記号

F I

マーク (参考)

H 01 M 8/02

P

(72) 発明者 田沼 敏弘

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社内

(72) 発明者 国狭 康弘

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社内

※ F ターム (参考) 4J100 AC26R AE38Q AF15P AP01Q  
AR32P AU28P BA02Q BA04P  
BA56Q BA57Q BA59Q BB07P  
BB12P BB12Q BB13P BB13Q  
BB18P CA04 CA05 DA01  
DA56 JA45  
5H026 AA06 EE19 HH00 HH08

※